

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/66639 A1

(51) International Patent Classification*: C08L 23/04, C08J 5/18, C08L 23/08, B32B 27/32

(21) International Application Number: PCT/GB01/01000

(22) International Filing Date: 8 March 2001 (08.03.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 0005541.8 8 March 2000 (08.03.2000) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): REXAM MEDICAL PACKAGING LTD [GB/GB]; 9th floor West, 114 Knightsbridge, London SW1X 7NN (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CHRISTOPHER-SON, Roy [GB/GB]; 17 Malthouse Close, Blunsdon, Swindon, Wiltshire SN2 4BG (GB). STELL, David, Thomas [GB/GB]; 111 Quakers Road, Downend, Bristol BS16 6NJ (GB).

(74) Agent: CLAISSE, John, Anthony; John Claisse & Co, 97 Portway, Wells, Somerset BA5 2BR (GB).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: POLYMERIC FILMS AND PACKAGES PRODUCED THEREFROM

(57) Abstract: Heat sealable polymeric films having a heat sealable surface comprising a blend of at least one polyethylene and a cyclic olefin/ethylene copolymer having a glass transition temperature T_g of greater than 30 °C. Such films can be used to form packages showing good peelability, usually with evidence of peeling, after heat sealing to various substrates. These packages are of particular use for packaging foodstuffs and medicaments.

WO 01/66639 A1

Polymeric Films and Packages Produced Therefrom

This invention concerns polymeric films and packages produced therefrom, and more particularly films which can be used to produce packages which can be readily peeled open.

Peel open packaging made from polymeric films is widely used in the packaging of many products, for example foodstuffs, and also medical products and equipment. Typically, these films are heat sealed to a substrate, for example a polymeric film or web, or a web of some other material, for example a non-woven web or a metal foil, with the product therebetween. Peeling of the heat seal then permits access to the contents of the package without the necessity to cut open the packaging to access its contents.

In order to be able to peel open such heat seals, either the strength of the seals themselves needs to be less than that of the materials which have been heat sealed together, in which case the heat seal itself peels open by failure of the heat seal at the sealing interface, or if the seal is to peel open without opening at the sealing interface, the packaging materials themselves have to be capable of permitting peeling within their

thicknesses. Without this, it becomes impossible to open the packages without tearing the packaging materials or in extreme cases cutting them open because the packaging materials and the heat seals are simply too strong.

The disadvantage with using heat seals which peel by failure at the heat sealing interface is that peeling relies on the inherent weakness of the heat seal, and since there will inevitably be a range of strengths of seal produced even when sealing the same two materials together, unreliable sealing often results. Not only is this undesirable in any packaging situation, it is totally unacceptable in others, for example in packaging foodstuffs and medical products.

As will be appreciated, the problem becomes even more acute when heat seals are to be produced between a particular film and different substrates. However, heat seals between polymeric films and fibrous materials such as non-wovens simply cannot peel open by delamination of the heat seal unless there has been minimal penetration of the heat seal material into the non-woven. Furthermore, the strength of the seal between the heat seal layer of the polymeric film and the surface of the substrate to which it has been heat sealed can vary widely according to the nature of the substrate.

The above problems can be overcome by the use of heat sealable films which form seals with high strengths to a variety of materials, and to make the films such that peeling occurs within the films rather than by delamination of the heat seal itself. Peeling can then take place by one of two mechanisms, the first being delamination of two layers of a multi-layered film, peeling then occurring at the interface between these two layers, or by tearing within the thickness of a layer of a multi-layered film. The advantage with this approach is that provided the strength of the heat seal is greater than the peel strength of these heat seals, the force required to open the packages is independent of the heat seal strength. An additional advantage of the second of these methods is that the

peeled seal area often provides evidence that peeling has taken place because the optical properties of the sealed area and the peeled film often change as a result of the tearing which takes place within the thickness of the film.

Methods which have been proposed hitherto for providing layers of heat sealable polymeric films with layers which rupture internally during peeling in general rely on using materials which have relatively low internal cohesive strengths. This can be achieved by the use of particular blends of polymeric materials.

US4361237 describes films for sealing to polystyrene which have heat seal layers consisting of blends of 50 to 70wt% of at least one ethylene polymer having a melt index of 0.5 to 7g/10 min and selected from polyethylene having a density in the range of from 0.910 to 0.925g/cm³ and an ethylene-vinyl acetate copolymer containing at most 7wt% of vinyl acetate, 20 to 30wt% of at least one ethylene-vinyl acetate copolymer containing 20 to 30wt% of vinyl acetate and having a melt index of 0.5 to 7g/10 min, and 10 to 20wt% of a styrene homopolymer having a melt index of 0.5 to 7g/10 min. These films form strong heat seals to polystyrene substrates, the seals peeling by failure within the thickness of the heat seal layer formed by these blends. However, the presence of polystyrene in these blends is undesirable for many packaging applications.

US4367312 describes heat sealable packaging films for heat sealing to a variety of substrates, in particular those formed from polyesters, polyvinyl chloride, polyamides and polyacrylonitrile, which consist of blends of 55 to 95wt% of at least one ethylene polymer selected from polyethylene having a density in the range of from 0.91 to 0.93g/cm³ and an ethylene-vinyl acetate copolymer containing at most 10wt% of vinyl acetate, 5 to 20wt% of polystyrene, and 0 to 20wt% of a thermoplastic, elastomeric styrene-butadiene-styrene or styrene-isoprene-styrene block polymer, the face of the film which is intended to be heat sealed to the above substrates

having a surface tension of from 35 to 50mN/m, for example as a result of corona discharge treatment.

Other methods of imparting inherent weakness to layers within the thickness of polymeric films to facilitate peeling within the thickness of these layers include organic or inorganic particulate materials. Organic particulate materials which can be used include polymers which are incompatible with the base polymer forming the layer, for example blends of polypropylene with polyethylenes, polyesters, e.g. polyalkylene terephthalates, or polyamides, e.g. nylon. Inorganic particulate materials which can be used include particulate calcium carbonate and titanium dioxide. However, a particular disadvantage with these methods of imparting weakness within these layers is that the phase distinct particulate material usually has an adverse effect on the optical properties of the films making them hazy.

According to the present invention there is provided a heat sealable polymeric film having a heat sealable surface comprising a blend of at least one polyethylene and a cyclic olefin/ethylene copolymer having a glass transition temperature T_g of greater than 30°C.

Films in accordance with the present invention have been found to form good heat seals to polymeric materials and especially to ethylene based polymers. The strengths of these heat seals can be varied by changing the components of the blend forming the heat seal layer, and the heat seals can range in strength from those which peel by adhesive failure between the heat seal layer and the substrate to which the film of the present invention has been heat sealed, to seals which peel by cohesive failure of the heat seal layer itself, that is by rupture of the heat seal layer within its thickness.

Heat seals which peel by rupture within the thickness of the heat seal layer in general provide good evidence that the seal has been peeled.

Unlike a number of hitherto proposed films for producing peelable heat seals, films of the present invention have been found to produce minimal to zero stringing of the heat seal material when the seals are peeled.

A further advantage of films of the present invention is that the components of the blend forming the heat seal layer are acceptable for food contact use and for medicament contact use, the heat seal layer of the films often contacting the packaged products when these films are used as packaging materials.

The polyethylene used in the blend for the heat seal layer of films in accordance with the present invention can be selected from a wide variety of polyethylenes, for example having densities in the range of from 0.915g/cm^3 to 0.935g/cm^3 . Thus, the polyethylene can be selected from low density polyethylenes, medium density polyethylenes, and high density polyethylenes. However, the peel strength of the heat seals formed by films in accordance with the present invention appears to increase as the density of the polyethylene in the blend increases, and this can lead to unsatisfactory peeling of the seals.

The cyclic olefin/ethylene copolymer used in the blend for the heat sealable surface of films in accordance with the present invention will usually have a glass transition temperature T_g of greater than 30°C but less than 220°C . A preferred range of glass transition temperatures for these copolymers is from 50 to 175°C , a particularly preferred range being from 65 to 180°C .

Preferred cyclic olefin/ethylene copolymers for use in accordance with the present invention are preferably norbornene/ethylene copolymers. The norbornene content of these polymers is preferably from 20 to 80 weight percent.

A particularly preferred cyclic olefin copolymer for use in the present invention is sold by Hoechst AG as COC8007 (glass transition temperature $T_g = 70^\circ\text{C}$), and it is believed that this

is a copolymer containing a minor proportion of units derived from norbornene and a major proportion of units derived from ethylene, with the copolymerisation having been effected in the presence of a metallocene catalyst. However, other cyclic olefin copolymers can be used containing units derived from norbornene or other cyclic olefins.

Although the peel strength of the heat seals formed by films in accordance with the present invention usually increase with increases in the temperature at which heat sealing is effect, the peel strengths also tend to increase with both the density and the amount of the polyethylene in the blend. Preferred blends for use in accordance with the present invention contain from 60 to 90 wt%, and from 40 to 10wt% of a cyclic olefin/ethylene copolymer. More preferably they contain from 65 to 85wt% of a polyethylene and from 35 to 15wt% of a cyclic olefin/ethylene copolymer, especially preferred ranges being from 70 to 80wt% of a polyethylene and from 30 to 20wt% of a cyclic olefin/ethylene copolymer.

In general films in accordance with the present invention will provide heat seals which can be peeled satisfactorily if they have been formed at temperatures of from 110 to 150°C under a load of 300kPa with a dwell time of 1 sec. As will be appreciated, the use of different blends for the heat seal layer will usually require adjustment of the heat sealing conditions to provide seals which have sufficient strength not to open during transit but are not so strong as to prevent peeling of the seal. In general this requires the peel strength of the heat seal to be at least 2N/15mm but not more than about 6N/15mm.

Films in accordance with the present invention will usually consist of the specified heat seal layer and one or more further layers, and in general the choice of such further layers can be made from a wide variety of polymers depending on the end use of the films.

A preferred group of films in accordance with the present invention consists of a base layer of a polyolefin, and especially polyethylene, having the layer of the polyethylene/cyclic olefin copolymer blend on at least one surface thereof. In general the blends adhere sufficiently well to the polyolefin base layer that an intermediate adhesive is not required.

Whilst films consisting only of polyolefins are useful for many packaging applications, they are not satisfactory for others, and especially where high oxygen and/or water vapor barrier properties are required. Examples of such applications include the packaging of foodstuffs and medical products. In such cases, films in accordance with the present invention can include one or more layers of polymeric materials which impart such properties to films, for example polyvinyl alcohol and more particularly nylons.

The various layers of films of the present invention can be made to a variety of thicknesses depending on the end use to be made of them. However, it is generally preferred that the heat seal layer formed from the blend of polyethylene and a cyclic olefin copolymer is from 5 to 15 μ m thick. Heat sealing and more particularly peeling of the heat seal can be adversely affected by making this layer too thin. However, increasing the thickness of this layer beyond the point where satisfactory heat sealing and peeling of the resultant seal is obtainable can carry cost disadvantages. A particularly preferred thickness for this layer is about 10 μ m.

The overall thickness of films in accordance with the present invention can also be selected according to the end use to be made of them. For most packaging applications their thicknesses will be from 30 to 350 μ m, more particularly from 50 to 100 μ m, and especially from 60 to 80 μ m.

Films in accordance with the present invention can be made by known methods, a preferred method being to coextrude melts of

the respective polymers through a slot die, followed by cooling the resultant web and then winding up the film.

Films in accordance with the present invention are preferably used for packaging where they will usually be heat sealed by the blend of the polyethylene/cyclic olefin copolymer to another polymeric film. Examples of such other polymeric films include polyethylene films, preferably including a layer of a polymer having oxygen and/or water vapor barrier properties, for example polyvinyl alcohol or a nylon.

Films in accordance with the present invention can be used in a variety of packaging applications. For example, they can be used as lidding films for polymeric containers or as webs for forming pouches and sachets. They can also be a suitable choice of the polymeric web to which the heat seal layer is applied be thermoformed, with the heat seal layer serving to adhere to a closure web. An example of this latter type of packaging is blister packs, for example for packaging for medicaments, the closure web being, for example, a coated metal foil through which the packaged product can be pushed when access to the product is desired.

The following Examples are given by way of illustration only. In the Examples, peel strengths were measured using a constant 90° peel test, using 50mm length samples conducted at 100mm/min on a Lloyd mechanical tensile tester. The test samples were produced by first adhering the respective four layered films of the present invention to the polyethylene/nylon laminate film, leaving a tab of the latter unadhered, and then adhering the reverse side of the film of the present invention to a 15cm diameter wheel in the Lloyd mechanical tensile tester. The peel strengths of the heat seals were then measured by pulling the unadhered tab of the polyethylene/nylon laminate film perpendicularly away from the wheel and therefore away from the film of the present invention.

Example 1

A four layered polymeric film was produced by coextruding through a slot die a first outer layer 10 μ m thick consisting of a blend of 80wt% of a low density polyethylene (density 0.918g/cm³) and 20wt% of a cyclic olefin copolymer (COC8007 having a glass transition temperature T_g of 70°C), a base layer 35 μ m thick next to the first outer layer consisting of the low density polyethylene used in the blend forming the first outer layer, an intermediate layer 5 μ m thick consisting of a maleic anhydride extended linear low density polyethylene based adhesive, and a second outer layer 20 μ m thick on the intermediate layer and consisting of nylon 6. The overall thickness of the film was 70 μ m.

This film was heat sealed by its surface consisting of the blend of low density polyethylene and the cyclic olefin copolymer to the polyethylene surface of a film consisting of a layer of low density polyethylene adhered by a maleic anhydride extended linear low density polyethylene based adhesive to a layer of nylon 6 using a pressure of 300kPa for 1 sec at a temperature of 120°C, the heat being applied through the nylon/polyethylene film.

This seal had a peel strength of 3.8N/15mm, and it peeled by rupture within the thickness of the heat seal layer with transfer of heat seal material from the four layered film of the present invention to the polyethylene layer of the nylon/polyethylene film. This heat seal, which peeled by cohesive failure of the heat seal layer showed evidence of its having been peeled by a whitening of the peeled area of the heat seal.

Heat sealing of these films at 130, 140 and 150°C under otherwise identical conditions resulted in peel strengths of 4.04, 4.07 and 4.5N/15mm respectively, with peeling being by the same mechanism and also showing evidence of peeling having taken place.

Example 2

A four layered film was produced in a similar manner to that described in Example 1 except that the heat seal layer was formed from a blend of 70wt% of the low density polyethylene and 30wt% of the cyclic olefin copolymer.

Heat sealing this film by its heat seal layer to the polyethylene surface of the polyethylene/nylon laminate film used in Example 1 at 120, 130, 140 and 150°C under the conditions described in Example 1 resulted in heat seals having peel strengths of 1.96, 2.50, 4.75 and 2.87N/15mm respectively, peeling being by rupture within the heat seal layer. The peeled areas of the seals gave evidence of peeling by a whitening of the peeled area of the seal.

Example 3

A four layered polymeric film was produced by the method described in Example 1 except that the low density polyethylene having a density of 0.918g/cm^3 was replaced by the same amount of a low density polyethylene having a density of 0.930g/cm^3 .

Heat sealing this film by its heat seal layer to the polyethylene surface of the polyethylene/nylon film used in Example 1 at 120, 130, 140 and 150°C under the conditions described in Example 1 resulted in heat seals having peel strengths of 4.02, 4.48, 4.04 and 3.85N/15mm respectively, peeling being by rupture within the heat seal layer. The peeled areas of the seals gave evidence of peeling by a whitening of the peeled area of the seal.

Example 4

A four layered film was produced in a similar manner to that described in Example 2 except that the heat seal layer was formed from a blend of 70wt% of the low density polyethylene and 30wt% of the cyclic olefin copolymer.

Heat sealing this film by its heat seal layer to the polyethylene surface of the polyethylene/nylon laminate film used in Example 1 at 120, 130, 140 and 150°C under the conditions described in Example 1 resulted in heat seals having peel strengths of 1.17, 1.83, 1.92 and 1.81N/15mm respectively.

Example 5

A four layered polymeric film was produced by the method described in Example 1 except that the low density polyethylene having a density of 0.918g/cm^3 was replaced by the same amount of a medium density polyethylene having a density of 0.935g/cm^3 .

Heat sealing this film by its heat seal layer to the polyethylene surface of the polyethylene/nylon film used in Example 1 at 120, 130, 140 and 150°C under the conditions described in Example 1 resulted in heat seals having peel strengths of 3.83, 4.48, 4.62 and 4.06N/15mm respectively, peeling being by rupture within the heat seal layer. The peeled areas of the seals gave evidence of peeling by a whitening of the peeled area of the seal.

Example 6

A four layered film was produced in a similar manner to that described in Example 5 except that the heat seal layer was formed from a blend of 70wt% of the medium density polyethylene and 30wt% of the cyclic olefin copolymer.

Heat sealing this film by its heat seal layer to the polyethylene surface of the nylon/polyethylene film used in Example 1 at 120, 130, 140 and 150°C under the conditions described in Example 1 resulted in heat seals having peel strengths of 1.21, 1.84, 2.1 and 2.29N/15mm respectively, and the all peeled by rupture within the heat seal layer.

Example 7

A four layered polymeric film was produced by the method described in Example 1 except that the low density polyethylene having a density of 0.918g/cm^3 was replaced by the same amount of a linear medium density polyethylene having a density of 0.940g/cm^3 .

Heat sealing this film by its heat seal layer to the polyethylene surface of the nylon/polyethylene film used in Example 1 at 120, 130, 140 and 150°C under the conditions described in Example 1 resulted in heat seals having peel strengths of 2.77, 6.48, 7.94 and $9.74\text{N}/15\text{mm}$ respectively. Peeling in these cases was by failure of the adhesive bond between the heat seal layer and the polyethylene/nylon film. The film of the present invention showed some whitening in the peeled areas of the heat seals but it was less than in the case of cohesive peeling.

Example 8

A four layered film was produced in a similar manner to that described in Example 7 except that the heat seal layer was formed from a blend of 70wt% of the linear medium density polyethylene and 30wt% of the cyclic olefin copolymer.

Heat sealing this film by its heat seal layer to the polyethylene surface of the nylon/polyethylene film used in Example 1 at 120, 130, 140 and 150°C under the conditions described in Example 1 resulted in heat seals having peel strengths of 3.38, 7.38, 8.66 and $6.56\text{N}/15\text{mm}$ respectively. Peeling in these cases was by failure of the adhesive bond between the heat seal layer and the polyethylene/nylon film. The film of the present invention showed some whitening in the peeled areas of the heat seals but it was less than in the case of cohesive peeling.

Claims

1. A heat sealable polymeric film having a heat sealable surface comprising a blend of at least one polyethylene and a cyclic olefin/ethylene copolymer having a glass transition temperature T_g of greater than 30°C.
2. A film according to claim 1, wherein the copolymer has a glass transition temperature T_g of less than 220°C.
3. A film according to either of the preceding claims, wherein the copolymer has a glass transition temperature T_g of from 50 to 175°C.
4. A film according to claim 3, wherein the copolymer has a glass transition temperature T_g of from 65 to 150°C.
5. A film according to any of the preceding claims, wherein the blend comprises from 60 to 90 wt% of polyethylene and from 40 to 10 wt% of the cyclic olefin/ethylene copolymer.
6. A film according to claim 5, wherein the blend comprises from 65 to 85 wt% of polyethylene and from 35 to 15 wt% of the cyclic olefin/ethylene copolymer.
7. A film according to claim 6, wherein the blend comprises from 70 to 80 wt% of polyethylene and from 30 to 20 wt% of the cyclic olefin/ethylene copolymer.
8. A film according to any of the preceding claims, wherein the cyclic olefin of the cyclic olefin/ethylene copolymer comprises norbornene.
9. A film according to any of the preceding claims, wherein the polyethylene has a density of from 0.915g/cm³ to 0.935g/cm³.

10. A film according to any of the preceding claims, wherein the heat sealable surface is formed by an outer layer of a multi-layered polymeric film.
11. A film according to claim 10, wherein the multi-layered film has a base layer comprising a polyolefin.
12. A film according to claim 11, wherein the polyolefin comprises a low density polyethylene.
13. A film according to any of the preceding claims, including a layer of a polymer having high barrier properties to oxygen.
14. A film according to claim 13, wherein the layer having high oxygen barrier properties comprises a nylon.
15. A peelable open package comprising a film according to any of the preceding claims heat sealed to a coated metal foil, a polymeric film or a non-woven web.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC1/GB 01/01000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/04 C08J5/18 C08L23/08 B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 44043 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 8 October 1998 (1998-10-08) abstract page 3, line 19 - line 25 page 8, line 1 - line 5 page 10, line 27 - page 11, line 5 page 14, line 20 - page 15, line 3 page 16, line 16 - line 30; examples	1-3, 5-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 686 (C-1292), 26 December 1994 (1994-12-26) & JP 06 271716 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 27 September 1994 (1994-09-27) abstract --- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2001

Date of mailing of the international search report

24/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Droghetti, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/GB 01/01000

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 37141 A (DONALD FIONA ;ESPEEL PATRICK (BE); LOON ACHIEL JOSEPHUS MARIA VAN) 27 August 1998 (1998-08-27) abstract page 3, line 6 - line 11 page 4, line 10 - line 20 page 5, line 4 - line 5 page 5, line 27 - line 28 page 7, line 20 - line 30 page 8, line 20 - line 28 page 9, line 2 -page 13, line 20	1-15
Y	DE 196 52 774 A (HOECHST AG) 25 June 1998 (1998-06-25) abstract page 5, line 32 - line 36 page 7, line 1 - line 5 page 6, line 41 - line 50	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/GB 01/01000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members)	Publication date
WO 9844043 A	08-10-1998	US 6111019 A	29-08-2000
		BR 9808095 A	28-03-2000
		CN 1250459 T	12-04-2000
		EP 0971980 A	19-01-2000
JP 06271716 A	27-09-1994	NONE	
WO 9837141 A	27-08-1998	US 6094889 A	01-08-2000
		AU 730637 B	08-03-2001
		AU 6184598 A	09-09-1998
		AU 6438498 A	09-09-1998
		AU 724927 B	05-10-2000
		AU 6438698 A	09-09-1998
		AU 6438798 A	09-09-1998
		AU 6666298 A	09-09-1998
		BR 9807499 A	21-03-2000
		BR 9807735 A	15-02-2000
		BR 9807741 A	02-05-2000
		BR 9807770 A	28-03-2000
		BR 9807778 A	22-02-2000
		CN 1246134 T	01-03-2000
		CN 1248276 T	22-03-2000
		CN 1248988 T	29-03-2000
		EP 0963405 A	15-12-1999
		EP 0963407 A	15-12-1999
		EP 0963408 A	15-12-1999
		EP 0963409 A	15-12-1999
		EP 0963410 A	15-12-1999
		HU 0001435 A	28-09-2000
		NO 994046 A	23-08-1999
		NO 994047 A	23-08-1999
		NO 994048 A	23-08-1999
		NO 994081 A	25-10-1999
		NO 994095 A	24-08-1999
		PL 335231 A	10-04-2000
		PL 335346 A	25-04-2000
		PL 335377 A	25-04-2000
		PL 335417 A	25-04-2000
		TR 9902010 T	21-12-1999
		TR 9902045 T	21-02-2000
		TR 9902046 T	21-12-1999
		TR 9902047 T	21-12-1999
		WO 9837140 A	27-08-1998
		WO 9837139 A	27-08-1998
		WO 9837142 A	27-08-1998
		WO 9837143 A	27-08-1998
DE 19652774 A	25-06-1998	CA 2225186 A	19-06-1998
		EP 0849074 A	24-06-1998
		JP 10237129 A	08-09-1998



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 16 141 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
B 65 D 65/40
B 65 D 6/14
B 65 D 8/16

21 Aktenzeichen: 199 16 141.0
22 Anmeldetag: 9. 4. 1999
43 Offenlegungstag: 26. 10. 2000

DE 199 16 141 A 1

71 Anmelder:
Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

72 Erfinder:
Jacobs, Alexandra, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;
Schulz, Detlef, Dipl.-Ing., 65779 Kelkheim, DE;
Sullivan, Vincent, Dr., Morrisville, N.C., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Mehrschichtbehälter mit verbesserter Haftung zwischen den Polymerschichten und hervorragenden Barriereigenschaften
- 57 Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtbehälter (multilayer containers) enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers) sowie die Verwendung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers).

DE 199 16 141 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtbehälter (multilayer containers) enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers) sowie die Verwendung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers).

Aus JP 4 276 253 sind Mehrschichtbehälter bekannt, die eine Schicht eines thermoplastischen gesättigten Norbornenpolymers enthalten, das durch ringöffnende Metathesepolymerisation hergestellt wurde, sowie eine weitere Schicht eines thermoplastischen Polymers mit guten Gasbarriereigenschaften.

Aus JP 9 239 909, JP 7 171 858 sowie JP 9 011 416 sind Polyolefin-Polycycloolefin-Mehrschichtbehälter bekannt, die aufgrund einer weiteren Schicht eines thermoplastischen Polymers mit guten Sauerstoffbarriereigenschaften für die Verpackung von Lebensmitteln geeignet sind. Beschrieben wird dabei auch die Verwendung einer haftvermittelnden Schicht, die der Verbesserung der Adhäsion zwischen den unterschiedlichen Polymerschichten dient.

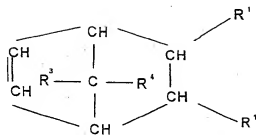
EP 824 067 sowie JP 10 059 343 beschreiben ebenfalls Mehrschichtbehälter aufgebaut aus Polyolefin- und Polycycloolefin-Schichten, die in der Lage sind, Geschmacksstoffe zurückzuhalten und somit z. B. für die Verpackung und Aufbewahrung von Zahnpasta geeignet sind. Es wird hierin beschrieben, daß die Schichten aus verschiedenen Polymeren durch Haftvermittler verbunden werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, Mehrschichtbehälter mit verbesserter Haftung zwischen den Schichten sowie ein wirtschaftliches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtbehältern bereitzustellen. Unter Mehrschichtbehältern im Sinne der Erfindung werden Behälter verstanden, die aus zwei oder mehreren Schichten von Polymeren aufgebaut sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch Mehrschichtbehälter gelöst, die geeignete Cycloolefinpolymere enthalten.

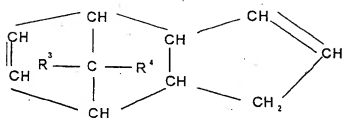
Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten mindestens ein Cycloolefinpolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich von mindestens einem cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefin und gegebenenfalls von mindestens einem acyclischen Olefin ableiten. Der Begriff Cycloolefinpolymer umfaßt Cycloolefinopolymere wie auch Cycloolefinhomopolymere.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten zwei oder mehrere Polymerschichten, von denen mindestens eine Polymerschicht mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 75 mol% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



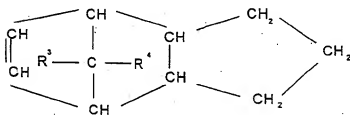
(I), 5

10



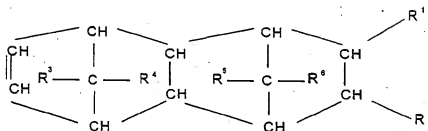
(II), 15

30



(II'), 25

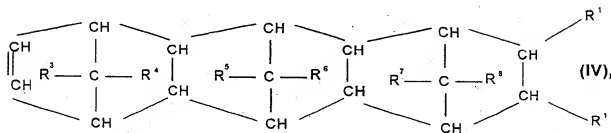
30



(III), 35

40

45

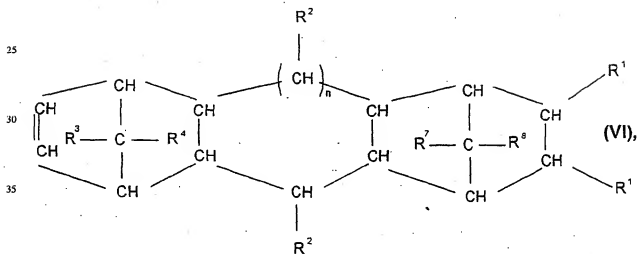
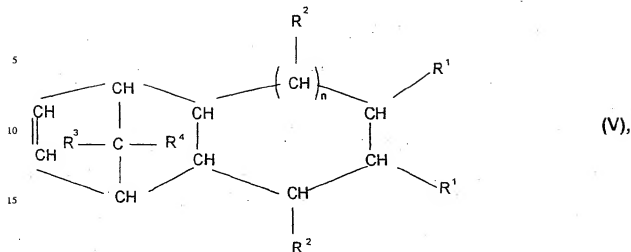


(IV), 50

55

60

65



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylaryrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 mol% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren cyclischen Olefinen der Formel VII



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

Bei den cyclischen Olefinen eingeschlossen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen.

Außerdem können die erfindungsgemäß für mikrostrukturierte Bauteile verwendeten Cycloolefinpolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

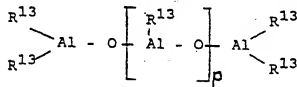
Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Besonders bevorzugt sind Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von Olefinen mit Norbornengrundstruktur, ganz besonders bevorzugt von Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien. Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Außerordentlich bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere kann durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen geschehen, die in einer Vielzahl von Patenten beschrieben ist.

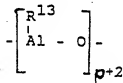
Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200°C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Cycloolefinpolymere geeignet sind, sind beschrieben in EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422. Auf diese Referenzen wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere kann unter Verwendung eines Metallocens als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan der Formel IX a



IX a

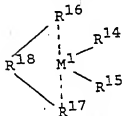
für den linearen Typ und/oder der Formel IX b



IX b

für den cyclischen Typ erfolgen, wobei in den Formeln IX a und IX b R¹³ eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

Die Übergangsmetallkomponente kann ein Metallocen der Formel X



X

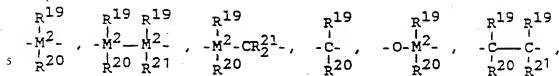
sein, worin

M' ein Metall der Gruppe 3 bis 10 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,

R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₇-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten,

R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M' eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

R¹⁸



= BR¹⁹ = AIR¹⁹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹⁹, = CO, = PR¹⁹ oder = P(O)R¹⁹ ist, wobei

- 10 R¹⁹, R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₆-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁹ und R²¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M² Silizium, Germanium oder Zinn ist.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

- 15 rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 20 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 rac-Ethylen-1.2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 25 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
 rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,
 30 Phenylmethylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 35 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 40 Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid, 4-(η⁵-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,
 4-(η⁵-cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 45 4-(η⁵-cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 50 4-(η⁵-3-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-cyclopentadienyl)(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 55 4-(η⁵-cyclopentadienyl)-4-methyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-methylcyclopentadienyl)(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 4-(η⁵-3-isopropylcyclopentadienyl)(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 60 4-(η⁵-3-benzyl-cyclopentadienyl)(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [2,2,4-Trimethyl-4-(η⁵-cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkoniumdichlorid,
 [2,2,4-Trimethyl-4-(η⁵-(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkoniumdichlorid.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen. Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschrieben. EP-A-156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis. EP-A-283 164, EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefinpolymeren mit Katalysatoren basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von Cycloolefinpolymeren beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich hin-

gewiesen.

Die Herstellung erfindungsgemäß verwendeter Cycloolefinpolymere kann durch Homo- und/oder Copolymerisation cyclischer, bevorzugt polycyclischer Olefine unter Ringerhalt erfolgen.

Die Cycloolefinpolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI und anschließende Hydrierung der erhaltenen Produkte hergestellt werden. Gegebenenfalls können die Cycloolefinpolymere auch durch ringöffnende Copolymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI mit weiteren, z. B. monocyclischen Monomeren der Formel VIII und anschließende Hydrierung der erhaltenen Produkte hergestellt werden. Die Herstellung der Cycloolefinpolymere ist in den japanischen Patenten 3-14 882, 3-122 137, 4-63 807, 2-27 424 und 2-276 842 beschrieben. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von Cycloolefinpolymeren beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich hingewiesen. Eingeschlossen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen.

Hydrierte Polymere und Copolymere, wie z. B. von Styrol und Dicyclopentadien sind ausdrücklich ebenfalls geeignet und werden im Rahmen dieser Anmeldung ebenfalls als Cycloolefinpolymere bezeichnet.

Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

Cycloolefinpolymere sind bevorzugt amorphe, transparente und farblose Werkstoffe. Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefinpolymere lassen sich in einem weiten Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, läßt sich für Cycloolefinpolymere die Glasübergangstemperatur heranziehen. Die beschriebenen Cycloolefinpolymere weisen Glasübergangstemperaturen zwischen -50 und 220°C auf. Bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 0 und 180°C, besonders bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 180°C.

Die mittlere Molmasse der Cycloolefinpolymere läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern. Die in den erfindungsgemäßen mikrostrukturierten Bauteilen enthaltenen Cycloolefinpolymere weisen massenmittlere Molmassen M_w zwischen 1000 und 10 000 000 g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5000 und 5 000 000 g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 10 000 und 1 200 000 g/mol.

Die in den erfindungsgemäßen Mehrschichtbehältern enthaltenen Cycloolefinpolymere weisen Viskositätszahlen zwischen 5 und 1000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 20 und 500 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 30 und 300 ml/g.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter können auch in einer oder mehreren Schichten Legierungen aus mindestens einem Cycloolefinpolymer und mindestens einem weiteren Polymer in beliebigem Mischungsverhältnissen enthalten.

Für die Legierungen mit Cycloolefinpolymeren sind bevorzugt folgende Polymere einsetzbar: Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Polybutylen, Poly(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly(1-methylenmethacrylat), weitere Polymetacrylate, Polyacrylat, Acrylat-Methacrylat-Copolymere, Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyestercarbonate, Polyethylen-terephthalat, Polybutylen-terephthalat, amorphe Polyacrylate, Nylon-6, Nylon-66, weitere Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxymethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid.

Für Legierungen von Cycloolefinpolymeren und Polyolefinen werden bevorzugt folgende Polyolefine eingesetzt: Homopolymere des Ethylens und Propylens sowie Copolymere aus diesen beiden Monomeren, Copolymere auf der Basis von Ethylen mit linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen und Dodecen, Copolymere auf der Basis von Propylen mit linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen und Dodecen.

Die Herstellung der Legierungen kann durch übliche Verfahren erfolgen, z. B. durch gemeinsame Extrusion der Polymerkomponenten aus der Schmelze, gegebenenfalls unter Verwendung weiterer Additive, und anschließende Granulierung.

Cycloolefinpolymere lassen sich aus der Schmelze oder auch aus der Lösung verarbeiten. Geeignete Lösungsmittel sind aprotische unpolare Kohlenwasserstoffe wie Dekalin oder Gemische aus linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen. Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten neben mindestens einer Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, mindestens eine weitere Schicht eines anderen Polymers oder einer Legierung weitere Polymere. Geeignete Polymere sind z. B. Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Polybutylen, Poly(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly(1-methylenmethacrylat), weitere Polymethacrylate, Polyacrylate, Acrylat-Methacrylat-Copolymere, Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Polyacrylnitril, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyestercarbonate, Polyethylen-terephthalat, Polybutylen-terephthalat, weitere Polyester, amorphe Polyacrylate, Nylon-6, Nylon-66, weitere Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxymethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid.

Besonders geeignet sind Polymere, die gute Gasbarriereigenschaften aufweisen, wie z. B. Polyester wie z. B. Polyethylen-terephthalat, Polyethylen-naphthalat sowie flüssigkristalline Polyester, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Ethylvinylalkohol, Polyamide und weitere.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter kann durch Mehrkomponenten-Spritzguß, Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen erfolgen.

Die Herstellung von Vorformlingen für Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen durch Mehrkomponenten-Spritzguß führt zur Mehrschichtvorformlingen. Die Herstellung von Mehrschichtvorformlingen ist z. B. durch Coinjektion zweier oder mehrerer Materialien oder durch Überspritzen der ersten Schicht eines Ma-

terials mit einem oder mehreren weiteren Materialien möglich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter kann unter Verwendung von Additiven in üblichen Mengen erfolgen, wie z. B. Plastifizierungsmittel, UV-Stabilisatoren, optische Aufheller, Antioxidantien, Antistatika, Wärmestabilisatoren oder verstärkende Zusätze wie Glasfasern, Kohlefasern oder Hochmodulfasern wie Polyamide oder flüssigkristalline Polyester oder ähnliche. Außerdem können Füllstoffe wie anorganische Materialien, Talkum, Titandioxid oder ähnliches verwendet werden. Die genannten Additive und Füllstoffe können bereits vor der Verarbeitung den Polymermaterialien zugegeben worden sein oder aber während der Verarbeitung zugegeben werden.

Es ist möglich, die verschiedenen Polymerschichten durch Verwendung von haftvermittelnden Schichten zu verbinden. Geeignete Materialien hierfür sind z. B. Polyolefine wie die Materialien Tafmer®, Admer® der Firma Mitsui Chemicals.

Es wurde jedoch überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere eine hervorragende Haftung zu den anderen Schichten aufweisen. Es kann daher auf eine Verwendung von haftvermittelnden Schichten verzichtet werden, was aufgrund der geringeren Materialkosten und des geringeren Aufwands bei der Herstellung der Mehrschichtbehälter von großem ökonomischem Vorteil ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinopolymere zeigen überraschenderweise bei Herstellung von erfindungsgemäßen Mehrschichtsystemen ohne haftvermittelnde Schichten eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Für eine Optimierung der Haftung zwischen den verschiedenen Schichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter ist eine Abstimmung des Schrumpfverhaltens der unterschiedlichen, erfindungsgemäß verwendeten Materialien möglich.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter weisen gegenüber Behältern, die nur aus Cycloolefinpolymeren hergestellt wurden, eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Schlag- und Stoßbeanspruchungen auf sowie ein verbesserte Beständigkeit gegenüber Ölen und Fetten.

Durch ihre hohe Reinheit, außerordentlich geringe Wasseraufnahme, hervorragenden Barriereeigenschaften gegenüber Gasen und Feuchtigkeit, ihre gute Blutverträglichkeit, hervorragende Biokompatibilität, gute Sterilisierbarkeit mittels Heißdampf, Heißluft, Ethylenoxidgas und energiereicher Strahlung (Gamma- und Elektronenstrahlen), hohe Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und polaren Lösungsmitteln eignen sich die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter hervorragend für die Verpackung und Aufbewahrung im medizinischen, pharmazeutischen und kosmetischen und Lebensmittelbereich, z. B. in Form von Spritzen, Injektoren, Kartuschen, Fläschchen und Flaschen, Tuben und sonstigen Behältern.

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter außerordentlich gut für die Heißabfüllung von Flüssigkeiten in diese Behälter geeignet, z. B. im Lebensmittelbereich.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Überspritztes Polymer	Vorgelegter Probekörper	Bruchspannung (MPa)	Bruchdehnung (%)	
LLDPE Innovex	Topas 6013 Lot 74093	3,9	11,8	5
Hostalen PPR 1042	Topas 6013 Lot 74093	3,7	3,6	10
Impet PET T86	Topas 6013 Lot 74093	8,3	4,4	
Nylon MXD6	Topas 6013 Lot 74093	-	-	15
Bayer PC CD 2005	Topas 6013 Lot 74093	-	-	
DSM Stanylan LDPE-	Topas 8007 Lot 54028	2,4	8,1	
Hostalen PPR 1042	Topas 8007 Lot 54028	9,2	7,0	20
Impet PET T86	Topas 8007 Lot 54028	8,7	5,3	
Nylon MXD6	Topas 8007 Lot 54028	990	6,3	25
Bayer PC CD 2005	Topas 8007 Lot 54028	-	-	
Topas 6013 Lot 74093	DSM Stanylan LDPE	6,8	53,1	
Topas 6013 Lot 74093	Hostalen PPR 1042	1,0	0,85	30
Topas 6013 Lot 74093	Impet PET T86	3,3	2,6	
Topas 6013 Lot 74093	Nylon MXD6	3,7	2,7	35
Topas 6013 Lot 74093	Bayer PC CD 2005	-	-	
Topas 8007 Lot 54028	DSM Stanylan LDPE	4,4	16,9	
Topas 8007 Lot 54028	Hostalen PPR 1042	8,5	6,6	40
Topas 8007 Lot 54028	Impet PET T86	4,8	3,3	
Topas 8007 Lot 54028	Nylon MXD6	5,0	3,2	45
Topas 8007 Lot 54028	Bayer PC CD 2005	6,0	3,9	
				50
				55
				60
				65

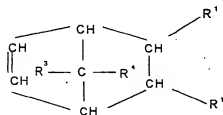
moulded Polymer	Inlay	melt temp. (°C)	mould wall temp. (°C)	back pressure (bar)*	screw speed (%)**	Pistifizer-hub	injection speed (%)***	hold pressure (bar)* / (sec.)	Injection pressure (bar)*	cooling time (sek)	melt cushion (mm)
LLDPE Inmox	Topas 6013 Lot 74093	210	35	12	50	63	100	43/15		>60	~5
Hisdalen PPR 1042	Topas 6013 Lot 74093	230	50	12	50	63	100	43/15	46	>60	~4
Impel PET T86	Topas 6013 Lot 74093	270	60	12	50	60	100	23/10	51	>50	
Nylon MXD6	Topas 6013 Lot 74093	270	45-50	12	50	49	100	18/10	37	>50	
Bayer PC CD 2005	Topas 6013 Lot 74093	280	30-120	12	50	55	100	3/10	29	>40	
DSM Stanyl LDPE	Topas 8007 Lot 54028	210	35	13	50		100	35/15	40	>60	~5
Hisdalen PPR 1042	Topas 8007 Lot 54028	230	50	13	50		100	33/15	36	>60	~5
Impel PET T86	Topas 8007 Lot 54028	275	45	13	50		100	8/10	49	>60	5
Nylon MXD6	Topas 8007 Lot 54028	275	35	13	50		100	8/10	34	>60	5
Bayer PC CD 2005	Topas 8007 Lot 54028										

* all pressures are hydraulic

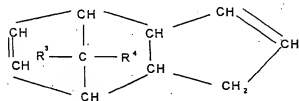
** 50% ~ 180 rpm

*** 100% ~ 200 mm/sec.

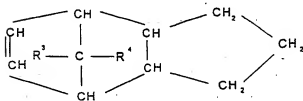
1. Mehrschichtbehälter, enthaltend mindestens eine Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält.
 2. Mehrschichtbehälter nach Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, enthaltend 0,1–100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



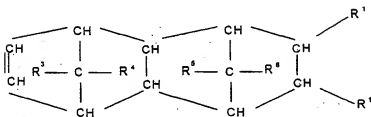
(I),



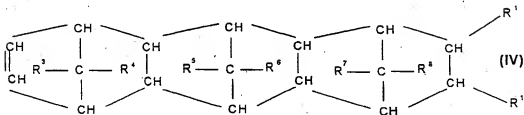
(II),



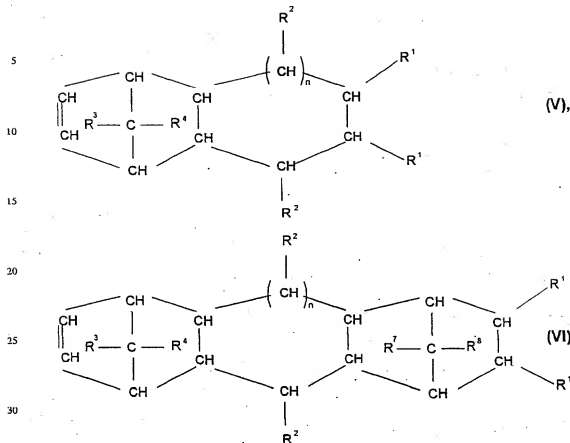
(II'),



(III),



(IV),



35 worin $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_7 - C_{20} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_3 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder eines gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 99 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII

40



50 worin R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten, und enthalten 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymer, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

- 60 3. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Mehrschichtbehälter durch Mehrkomponenten-Spritzguß, Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen hergestellt wird.
4. Vorfomulierung Vorfomlingen für die Herstellung eines Mehrschichtbehälter nach Anspruch 1 oder 2 erhältlich durch Coinkjection zweier oder mehrerer Materialien oder durch Überspritzen der ersten Schicht eines Materials mit mindestens einem weiteren Material.
- 65 5. Verwendung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2 zur Verpackung im medizinischen, pharmazeutischen, kosmetischen und Lebensmittelbereich.
6. Verwendung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2 für die Heißabfüllung von Flüssigkeiten.